

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-506461

第3部門第2区分

(43)公表日 平成6年(1994)7月21日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 7 C 63/26

識別記号 庁内整理番号  
H 8930-4H

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-508870  
(86) (22)出願日 平成4年(1992)4月9日  
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)10月12日  
(86)国際出願番号 PCT/US92/02910  
(87)国際公開番号 WO92/18454  
(87)国際公開日 平成4年(1992)10月29日  
(31)優先権主張番号 685, 218  
(32)優先日 1991年4月12日  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(81)指定国 E P (A T, B E, C H, D E,  
D K, E S, F R, G B, G R, I T, L U, M C, N  
L, S E), B R, C A, J P, K R, R U

(71)出願人 アモコ・コーポレーション  
アメリカ合衆国イリノイ州60601, シカゴ,  
イースト・ランドルフ・ドライブ 200  
(72)発明者 ストレイチ, デ布拉・ジーン  
アメリカ合衆国イリノイ州60540, ネイバ  
ーヴィル, エンシナ・ドライブ 123  
(72)発明者 グラツィアーノ, ダイアン・ジーン  
アメリカ合衆国イリノイ州60514, クレア  
トン・ヒルズ, イースタン・アベニュー  
120  
(74)代理人 弁理士 湯浅 恒三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 精製テレフタル酸を回収するための改良方法

(57)【要約】

p-トルイル酸を200ppm以下の含量で含む精製テ  
レフタル酸を調製する方法を開示する。約100-  
205°Cの温度、システム圧力を超えること約0.5psi  
以上の差圧下で、p-トルイル酸の溶液を含む精製テ  
レフタル酸の水性スラリーを濾過することによって、精製  
テレフタル酸の濾過ケークを調製する。精製テレフタル  
酸の濾過ケーク中に残留しているp-トルイル酸の水溶  
液を、温度約100-205°C、システム圧力を超えて  
勾配を有する圧力下で、濾過ケークから、水で置換する。  
濾過ケーク中に残留している水の圧力フラッシュ蒸発  
は、システム圧力を開放して圧力を低下させる(その結  
果として温度は低下する)ときに起こる。p-トルイル  
酸を200ppm以下で含む結晶質テレフタル酸生成物は、  
大気圧下で乾燥させることができる。精製テレフタル酸  
は、被服及びその関連商品をつくるのに用いられるポリ  
エステルを製造するのに有用である。

净書(内容に変更なし)

特許請求の範囲

- (a) 大気圧から 235 psig までの範囲のシステム圧力、約 38 - 205°C の温度において、結晶として存在している精製テレフタル酸と、水溶液として且つ該精製テレフタル酸の結晶との共結晶形態として存在している p-トルイル酸とを含む水性スラリーを、濾過域にあるフィルターセル又は一連のフィルターセル中に投入する工程、該フィルターセル又は一連のフィルターセルは、各該フィルターセル中に該スラリーを投入した場合に、単数又は複数の濾過ケーキを生成するように適当な位置に配置されている；
- (b) 該濾過ケーキを含む各該フィルターセルを、該濾過域から洗浄域へと移送する工程；
- (c) 各該フィルターセルの中に水流を導入して、該単数又は複数の濾過ケーキを覆う水溶液を各フィルターセル中において形成させる工程、該水流は、該システム圧力を超える少なくとも 0.5 psi の圧力勾配と、約 38 - 205°C の温度下にある；
- (d) 200 ppm 以下まで p-トルイル酸の濃度を低下させるのに十分な時間、該濾過ケーキを水で洗浄する工程；
- (e) 洗浄された濾過ケーキを含む各該フィルターセルを、システム圧力を大気圧から約 90 psig 範囲の圧力まで放出して該フィルターセルの温度を 166°C 以下まで低下させる圧力放出域に移送する工程；及び
- (f) p-トルイル酸の濃度が 200 ppm 以下である精製テレフタル酸を含む該洗浄濾過ケーキを、各該フィルターセルから放出する工程を含む、200 ppm 以下の濃度で存在している p-トルイル酸を含む精製テレフタル酸を調製する方法。

2. 該濾過ケーキの高さが、少なくとも 0.5 インチである請求項 1 記載の方法。

3. 該濾過ケーキを覆っている該水溶液が、少なくとも 0.25 インチの深さを有する請求項 1 記載の方法。

4. 該濾過ケーキを洗浄する工程からの該水を洗浄水として回収して、粗テレフタル酸を回収するための改良方法

净書(内容に変更なし)

明細書

精製テレフタル酸を回収するための改良方法

この明細書は、1991年4月12日に出願された出願第685,218号の一部続出願である。

発明の分野

本発明は、p-トルイル酸溶液を含む水性スラリーから、精製テレフタル酸(以下、PTA と呼ぶ)を回収するための改良方法に関するものである。精製テレフタル酸は、重量基準で、濃度 200 ppm (ppm) 未満の p-トルイル酸から調製する。バラキシレンを酸化してテレフタル酸とする場合、4-カルボキシベンズアルデヒドが、中間物として生成する。水の存在下においてテレフタル酸を精製する場合には、4-カルボキシベンズアルデヒドを水素化して、より水溶性の誘導体である p-トルイル酸にする。残留 p-トルイル酸を含む精製テレフタル酸を水で洗浄して、残留可溶性 p-トルイル酸を除去する。p-トルイル酸を含む洗浄水は、排水処理施設へ再循環させるか又は廃棄する。精製テレフタル酸の圧力下における循環水洗浄を行って、洗浄水の量を減らして、精製テレフタル酸中の残留不純物の含量、及び/又は下流の排水処理能力に関する負荷を低下させる。本方法は、機器費の掛からない並一ユニット運転、即ち圧力濾過によって水性スラリーから精製テレフタル酸を回収するための従来法において用いられる圧力心分離工程(pressure centrifugation)、再スラリー化工程(reslurry)、大気圧フラッシング工程、及び大気圧分離工程の代わりに用いる。

発明の背景

通常、テレフタル酸は、p-キシレン及び/又は p-トルイル酸を液相酸化することによって製造される。テレフタル酸は、商業的に極めて重要であり、例えば可塑性ポリエステルのような種々の異なるポリマーの製造に広く用いられている。テレフタル酸のポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートを調製する方法は、テレフタル酸を各ポリアルコールと直接縮合させる工程、を含んでいる。

特表平6-506461 (2)

タル酸をスラリーにするのに再利用するか又は排水処理施設に廃棄する請求項 1 記載の方法。

- 該水流が、該システム圧力を超える約 0.5 - 65 psi の圧力下にある請求項 1 記載の方法。
- 該水流が、該システム圧力を超える約 5 - 65 psi の圧力下にある請求項 1 記載の方法。
- 該濾過ケーキの高さが、約 0.5 - 8 インチである請求項 1 記載の方法。
- 該濾過ケーキの高さが、約 1 - 4 インチである請求項 1 記載の方法。
- 該濾過ケーキの高さが、約 2 - 4 インチである請求項 1 記載の方法。
- 該システム圧力が、約 0.5 - 110 psi である請求項 1 記載の方法。

11. 該システム圧力が、約 40 - 65 psig である請求項 1 記載の方法。

12. 該水流の温度が、約 100 - 205°C である請求項 1 記載の方法。

例えば、テレフタル酸を、エチレングリコールと反応させて、ビス(βヒドロキシエチル)テレフタレートを生成させ、次にそれを、第二工程において、重合させる。直接縮合法は、例えばジメチルテレフタレートと適当なグリコールとのエステル交換のような他の公知の従来法に比べて、より簡便である。しかしながら、直接エステル化では、中程度に又は高度に精製されたテレフタル酸を用いる必要がある。ポリエステル繊維の製造に適するようにするために、テレフタル酸が、ポリエステルの融点を低下させる及び/又はポリエステルを発色させる汚染物を実質的に全く有していない状態でなければならない。実際に、粗テレフタル酸中に含まれている幾らかの不純物は、発色先駆物質である。

これらの全ての不純物は、これまで同定されていなかった。しかしながら、中間酸化生成物である 4-カルボキシベンズアルデヒド(以下、4-CBA と呼ぶ)が、一般的に、粗テレフタル酸中において発見されている。テレフタル酸の 4-CBA 含量が低い場合、ポリエステルの発色が誘発される度合いも小さくなる、ことが知られている。純粋な 4-CBA それ自体は、重合中に、必ずしも発色を促進しないが、その不純物は、テレフタル酸の精製度を評価するための簡便な指標(tracer)である。テレフタル酸の 4-CBA 含量を低下させることができると、発色先駆物質の含量も低下する。

市販の粗テレフタル酸は、重量を基準として、4-カルボキシベンズアルデヒドを 800 - 7,000 ppm、及び主な不純物として p-トルイル酸を 200 - 1,500 ppm 含んでいる。又、粗テレフタル酸は、p-キシレンの酸化中に起こるカップリング副反応から生じる不純物として、特有な黄色の化合物である、ベンジル、フルオレノン、又はアントラキノンの構造を有する黄色の芳香族化合物を、少量、即ち 20 - 200 ppm 含んでいる。

Delbert H. Meyer によって設定された米国特許第 3,584,039 号は、市販の粗テレフタル酸生成物を、固体水素化触媒(例えば、炭素支持体上の金属パラジウム)の存在下、温度 200 - 374°C で、水中該テレフタル酸の液相溶液を水素で処理し、次に温度 50 - 150°C で、触媒のない該液相溶液からテレフタル酸を結晶化させることによって、該粗テレフタル酸生成物を精製する

### 特表平6-506461 (3)

ための実行可能で商業的にも有用な方法を教えている。接触水素処理 (catalytic hydrogen treatment) によって、4-カルボキシベンズアルデヒドをp-トルイル酸へ転化させて、テレフタル酸を脱色する。

英国特許第1. 152. 575号は、粗テレフタル酸を溶解させる工程から、水素処理された水溶液からテレフタル酸を結晶化させる工程までの全方法にわたる改良実行モードを提供する商業的適用のために、Meyer特許法を発展させたものである。該結晶化に関しては、該英国特許は、浴媒を蒸発させて、結晶質テレフタル酸を沈殿させるのに必要な冷却を生じさせる、ということを教えているが、そのような蒸発冷却を行うときは、浴媒の瞬間フラッシュ蒸発によって起こると考えられる溶液の衝撃冷却を防止すべきである（なぜならば、該衝撃冷却によって、テレフタル酸生成物を汚染している浴存不純物が共沈してしまうからである）と警告している。前記衝撃冷却の汚染効果を防止するために、該英国特許は、平衡背压に抗して蒸発させることによって、例えば平衡圧において蒸気排出を絞ることによって、蒸発冷却を制御すべきである、ことを教えている。これは、要するに、被制御速度蒸発冷却 (controlled rate evaporative cooling) である。

被制御速度蒸発冷却による結晶化を、上記英国特許に従って、初期浴液温度277°Cから第三段階温度109°Cまで3.4時間で150°C低下させるような条件下で、直列に連結された3つの段階で行われる連続結晶化に適用する。該結晶化を行うこのモードによって、優めてゆっくりとしていて、且つ、p-トルイル酸含有量2.400 ppmのテレフタル酸水溶液を適用するときには、p-トルイル酸を1.200 ppm含むテレフタル酸生成物も提供するような1.84°F/minの平均冷却速度が提供される。前記生成物は、ポリエステル繊維を製造するためにはエチレンギリコールと直接反応させるには適当ではない、と考えられる。

米国特許第3. 452. 088号は、衝撃冷却に対する警告を繰り返しており、更に、浴存p-トルイル酸を含む水溶液からテレフタル酸を結晶化させるために適用される連続被制御速度蒸発冷却法に関する更なる改良を教えている。該改良は、最終結晶化温度及び/又は結晶質生成物分離温度を121-149°Cの温度に限定して、結晶テレフタル酸のp-トルイル酸汚染を防止する、ことから成る。

幾分異常な現象である。該米国特許は、汚染現象は、結晶化速度、結晶化の最終温度、生成物分離、浴液中のp-トルイル酸濃度に幾分左右される、ことを示唆している。

TA飽和及び過飽和のプロット (TA濃度対温度) と、上記の英国特許及び米国特許から得られる示唆から、直列に多数の結晶化段階（その各段階は前の段階に比べてより低い温度で運転され、回分式の結晶化に近いスムーズな運転を行うために、TA飽和プロットに実質的に従う温度分布を有している）を有する連続TA結晶化法が発明される、と考えられる。そのような発明の連続結晶化法は、少なくとも約40の速度依存結晶化段階を有する、と考えられる。しかしながら、段階の数及びそれらの時間のかかる運転の故に、前記の連続結晶化法は経済的魅力度がなく、商業用途では実行不可能である、と考えられる。

従って、水性媒体中精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を置換する方法を提供することは、本発明の目的である。該方法においては、高温高圧で、濾過ケークを浸水洗浄 (flooded water washing) 又はプラグ流し洗浄 (plug flow washing) する方法における、精製テレフタル酸を圧力駆逐する確実置換法 (positive displacement method) によって、精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を含む水性媒体を置換し、次に圧力を開放して低温を得、大気圧条件まで開放する。精製されたテレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppm以下である。

水性媒体中精製テレフタル酸のスラリーからp-トルイル酸を置換する方法を提供することは、本発明の目的である。該方法においては、高温高圧下で精製テレフタル酸スラリーを濾過する確実置換法によって、精製テレフタル酸のスラリーから、p-トルイル酸を置換する。その場合、濾過ケーク中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppm以下であり、又、大気圧まで圧力が低下する。

p-トルイル酸を200 ppm以下含む精製テレフタル酸（該精製テレフタル酸は大気圧であり、大気圧において乾燥機によって加工することができる状態である）を調製するための改良方法を提供することは、本発明の更なる目的である。

ている。121-149°Cの最終結晶化温度及び/又は生成物分離温度を用いることによって、3-4°F/minの機分速い冷却速度において、p-トルイル酸を500-6,000 ppm含む供給浴液から、150 ppm以下のp-トルイル酸を有するテレフタル酸が商業的に得られたが、そのような速い被制御速度蒸発法では、英国特許及び米国特許の双方に記載されているようなp-トルイル酸汚染問題を克服するためのなお一層速い連続フラッシュ蒸発結晶化を発明するための有用な基礎は提供されない。

浴媒をフラッシュ蒸発させることによる結晶化は、一般的に、昔から知られており、温度と圧力双方の実質的に瞬間的な低下、及び低温低圧において運転される結晶化容器中に浴液の熱浴液を導入するときに付随して起こる実質的に瞬間的な浴媒の蒸発を利用するため用いられて来た。都合良くは、蒸気相に対してフラッシュされた液体浴媒の急速に蒸発した部分によって、浴媒蒸気を迅速に除去することができる。浴液をより低温へとフラッシュすることによって引き起こされた冷却及び濃縮と共に、結晶化と結晶成長の双方が急速に起こる。結晶の成長は、実質的に全く低温によって生じた結果であり、滞留時間とは無関係である。浴媒をフラッシュ蒸発させる結晶化容器における結晶サイズは、良く知られているように、結晶のスラリーを、結晶化容器の低温部分で循環させることによって、大きくすることができる。例えば、攪拌結晶化法において前記循環を達成するための1つの手段は、該スラリーの一部を上位レベル付近から取出し、例えばポンピングによって、その取出されたスラリーを、攪拌されたスラリーの底に導入することである。

しかしながら、テレフタル酸 (TA) を基準として、500-6,000 ppmの量で浴存p-トルイル酸も含んでいる水溶液からのTAの結晶化を誘発させるフラッシュ浴媒蒸発を用いることによって、適当な処置を行わずとも、英国特許において、及びその後に設定された米国特許においては更に一般的に君とされているp-トルイル酸汚染現象を利用することができる。p-トルイル酸の飽和又は過飽和を防止するために十分量を超える浴媒水を保持しているにもかかわらず、p-トルイル酸が浴液中に沈殿してくることから考えると、上記の汚染現象は、

る。

#### 発明の概要

p-トルイル酸を、重量基準で200 ppm以下の含量で有する精製テレフタル酸 (TA)（即ち、繊維用銘柄品質TA）を製造する方法を発見した。該方法は、浴液中p-トルイル酸を500-6,000 ppm有するTAの水性スラリーに対して適用することができる。結晶化TAと浴存p-トルイル酸の水溶液を含む水性スラリーを濾過する。濾過ケークを、約38-205°Cの温度、システム圧力を超えること約0.5-6.5 psigの差圧で、p-トルイル酸の水浴液を確実に置換する方法に基づく。可溶性p-トルイル酸を含む水溶液を、高圧で、圧力過濾によって、結晶質TAの濾過ケークからの圧力下で、水で置換する。次に、濾過ケーク中に残留しているp-トルイル酸の浴液を、圧力下で、水で置換する。濾過ケーク中に残留している水の圧力フラッシュ蒸発は、システム圧力を大気圧まで開放する（温度は低下する）ときに起こる。p-トルイル酸を200 ppm以下で含むテレフタル酸の結晶質生成物を、次に、大気圧下で、乾燥装置に暴漏して、望ましい生成物を得る。

#### 発明の詳細

本発明の態様においては、バラキシレン及び/又はp-トルイル酸のような芳香族アルキルを、臭素、及び例えばコバルト、マンガンなどのような1つ又はそれ以上の重金属を含む触媒系の存在下、酢酸媒体中において、分子酸素で酸化する。この方法は、当業において良く知られており、商業的に用いられているが、その酸化反応によって、不純物（繊維銘柄のテレフタル酸を得るために除去又は無色にできる）が生じる。自家用及び非自家用テレフタル酸は、主に、繊維及びフィルム製造用の高分子量ポリエチルを製造するのに用いられてきたし、現在も又用いられている。

米国特許第3. 584. 039号から、還元手順を用いて、粗テレフタル酸を精製することによって、繊維銘柄のテレフタル酸を調製することができる、ことが分かる。該方法は、実質的に、支持又は支持されていない、VIII族金属触媒の存在下（金属及び支持体は、作業条件下で、浴液に不溶性である）、粗テレフ

#### 特表平6-506461 (4)

ル酸の水性溶液を、水素で処理する工程を含んでいる。この方法によって、テレフタル酸中における、例えば4-カルボキシベンズアルデヒド(4-CBA)及び他の発色不純物のような中間酸化生成物が減少し、除去可能な生成物が生成する。次に、精製テレフタル酸を結晶化させて回収し、乾燥させる。

上記手順は、様々な利点を有するが、p-トルイル酸による精製テレフタル酸の汚染が、温度依存現象というよりはむしろ冷却速度依存現象である、という問題は依然として残っている。圧力の開放によって引き起こされるフラッシュ温度低下を作用させて、結晶質精製テレフタル酸上に、精製テレフタル酸の溶液からp-トルイル酸を沈殿させる。しかしながら、p-トルイル酸の溶解度は、約38-205°Cの温度における水性媒体では依然として大きい。

重くべきことに、結晶質精製テレフタル酸の濾過ケーキからのp-トルイル酸水溶液の確実置換は、高温高圧においてp-トルイル酸の水溶液を水で置換することによって、精製テレフタル酸と接触しているp-トルイル酸を効果的に置換することを見出した。圧力は、周囲大気条件まで開放する。更に、結晶質精製テレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸の濃度は、200 ppm以下であることを見出した。

本発明の方法においては、水性媒体における晶出装置(crystallizer)からの精製テレフタル酸結晶を、少なくとも約0.5 psig、好ましくは約40-110 psigの圧力、少なくとも約38°C、好ましくは約100-205°Cの温度で通過して、濾過ケーキを成長させる。

十分な量と分配が生じてセル領域がカバーされて、洗浄水の流路が発生しないように物理的に配置されているフィルターセル又は一連のフィルターセル中に、精製テレフタル酸の結晶を含む水性スラリーを投入する。適切には、高さが少なくとも約0.5-8インチ、好ましくは少なくとも約1インチ、更に好ましくは約2-4インチの濾過ケーキを、フィルターセル上に生じさせる。水性母液は、回収し、処理して、p-トルイル酸を、回収及び/又は排水処理施設へと送ることができる。

適切な又は好ましい高さの、即ち約0.5-8インチの高さの濾過ケーキが

得られたら、ケーキを濾過域から取出して、洗浄域に入れ、そこで、適当な厚さまで、好ましくは約0.25インチの最小高さまで濾過ケーキの上に水が宿まるような圧力勾配において、濾過ケーキを、水流で洗浄する。次に、システム圧力を超えること少なくとも0.5 psiの圧力勾配、好ましくは5-約6.5 psiの圧力勾配を、水流に適用して、確実置換法で、濾過ケーキからp-トルイル酸の水溶液を置換する。精製テレフタル酸の水洗ケーキを、次に、システム圧力の開放に暴露(その場合、付随してシステム温度も約166°C以下まで低下する)して、大気圧-約9.0 psiの圧力にする。次に、その水洗された精製テレフタル酸を、大気圧下で、乾燥させる。

少なくとも0.5インチの精製テレフタル酸の最小ケーキ高さは、洗浄ビヒクルを、即ち濾過ケーキを供給するのに十分なコンパクト性を有する濾過ケーキを得るのに適しており、そこから、溶質を含む溶液を、置換洗浄によって効率良く除去することができる。ケーキの高さが約0.5インチ未満である場合は、濾過ケーキによる、溶質を含む溶液の保持は、圧力を増加させて洗浄水を適用しても、有意に増加する。水流を用いて濾過ケーキを置換洗浄して溶存溶質を含む溶液を除去するときの効率が低下するので、精製テレフタル酸の濾過ケーキの最小高さは、少なくとも0.5インチであることが好ましい。

ケーキ表面を超える最小液高は、確実に置換洗浄を行わせるのに必要である。この高さは、確実にケーキ表面が液体で完全にカバーされるような十分な高さでなければならない。ケーキ表面が水でカバーされない場合、ケーキの内部から母液が完全に置換されていない状態で、洗浄液の迂回が起ってしまうことがある。ケーキ表面が不規則であるので、ケーキ表面を超える約0.25インチの最小液高が好ましい。

高温高圧の濾過サイクルにおける置換媒体として水流を用いてp-トルイル酸水溶液を確実置換することによって、p-トルイル酸溶液を、水を含む媒体で効率良く置換し、可溶性p-トルイル酸を含むスラリーの水性成分から精製テレフタル酸を回収することができる。高温高圧で精製テレフタル酸の濾過ケーキからp-トルイル酸溶液を確実置換することによって、システム圧力の開放及びシステ

トルイル酸を確実置換するための本発明方法では、精製テレフタル酸の多段階置換を用いることができる。

もちろん、多段階置換洗浄手順の代わりに、一段置換洗浄手順(洗浄水の量は、精製テレフタル酸中に保持されているp-トルイル酸のレベルを約200 ppm以下にするのに十分である)を用いることができる、ことが理解される。更に、洗浄水の量を少なくすることが有利であると決定される場合には、向流洗浄の手順が役立つことがある。

本発明の方法においては、精製テレフタル酸の結晶を含むp-トルイル酸スラリーを、精製テレフタル酸のスラリー流を通過させることによって必要な厚さの濾過ケーキを生じさせることができるように物理的に配置された一連のフィルターセルのうちの1つ又はそれ以上のうちに投入する。最小の高さ、即ち約0.5-8インチの高さの濾過ケーキが得られたら、ケーキを濾過域から出して、洗浄域に入れ、そこで該ケーキを水流で洗浄する。次に、水流に圧力を適用して、正圧によって、濾過ケーキ中に保持されている母液の中にあるp-トルイル酸を置換する。濾過ケーキに浸透している水溶液を置換したら、適当な手段によって、濾過ケーキを、フィルターから放し出し、サイクルを繰り返す。濾過ケーキ中のp-トルイル酸のレベルを低下させるためには、洗浄域のケーキ生成域に対する割合は、約1:20-20:1である。次に、システム圧力を開放し、洗浄された濾過ケーキをフィルターから放し出す。

必要なサイクルを行うための装置は、水攻(water flood)をフィルターセル上に発生させることができるような適当な位置に保持された一連のフィルターセルを含むことができる。適当な装置は、多層フィルターセルを有する回転ドラムフィルターを含むことができ、且つフィルターセルから洗浄された濾過ケーキを放出する手段を取付けることができる。p-トルイル酸溶液中に精製テレフタル酸を含む流れを投入して、濾過ケーキを発生させ、更にその濾過ケーキを濾過域から、水流(水には、精製テレフタル酸中に保持されている母液中にあるp-トルイル酸の確実置換を引き起こすことができる圧力が適用されている)で濾過ケーキを洗浄する洗浄域へと移送するための制御手段が必要である。洗浄

ム温度の低下時の、圧力235 psig以下、温度約205°C以下における、精製テレフタル酸の結晶化と同時に起こるp-トルイル酸の共沈が、減少する。

温度38°C未満、圧力10 psig未満において、p-トルイル酸は水に不溶であるので、濾過ケーキからp-トルイル酸を除去するには、一般的な濾過法は不適当である。溶解度の問題は、高温高圧で濾過することによって、部分的に克服することができるが、濾過及び水洗は、結晶質精製テレフタル酸からp-トルイル酸を除去する場合(その場合、真空を用いるか、あるいはプラグ流し洗浄法又は浸水洗浄法を用いずに、圧力濾過を用いる)には、一般的にあまり成功しない。前記の真空濾過又は圧力濾過手順によって、ケーキの流路が生じて、水洗がケーキに浸透しないことがある。

本発明の方法においては、精製テレフタル酸を含む濾過ケーキを圧力置換洗浄することによって、p-トルイル酸を予想以上に効率良く除去することができる、ことを見出した。精製テレフタル酸中のp-トルイル酸は、200 ppm以下まで減少させることができる。

工学的見地からすると、圧力濾過の追加の段階によって、圧力を大気圧まで低下させることができるので、大気圧における乾燥機運転への固体の放出によって引き起こされる問題を緩和することができる。本発明方法の特徴において、回転弁を用いて、大気圧までシステム圧力を低下させることができる。

圧力置換洗浄の追加の段階を用いて、精製テレフタル酸のケーキ中に保持されているp-トルイル酸のレベルを低下せしめるに必要な水の量を少なくすることができます。前記の事柄は、酢酸水溶液から保持されている酢酸を取出して酢酸のレベルを低下せしめるに必要な水の量を減少させるような確実(ポジティブ:positive)置換洗浄の追加段階を用いると、必要な水量を削減することができる、という事実によって証明されている。

従って、適当な数の確実置換洗浄の段階を用いて、置換洗浄で用いられる水の全量を最小にして、下流に設置する排水処理施設の必要性を少なくする、ことは有利である。故に、濾過により、ケーキ中において約200 ppm以下のレベルを得るために、精製テレフタル酸の濾過ケーキ中に保持されている母液からp-

### 特表平6-506461(5)

過ケークを回転ドラムフィルターから放出する前に、滤過ケークを、該滤過ケーク中においてp-トルイル酸の最小濃度を生じさせるのに必要な回数洗浄することができる。

本発明方法の要求条件に適合させることができる適当な回転ドラムフィルターは、BHS-FEST(登録商標)圧力フィルター(BHS-WERK, Sonthofen, D-8972, Sonthofen, ドイツ)である。必要な運転サイクルを達成することができる他のフィルター、例えばオランダユトレヒトにあるPannevis, b.v. 又は他の供給者から市販されているベルトフィルターを用いることができる。

BHS-FESTフィルターの運転においては、回転ドラムは、回転ドラムの外面上に配置された一連のフィルターセルを含む。ドラムが回転すると、フィルターセルは、精製テレフタル酸と可溶性p-トルイル酸との水性スラリーを受容し、滤過ケークは、要求高さまで堆積する。ドラムの回転時に、滤過ケークは滤過域を出て、必要な高さまで滤過ケークの上に水の溜めをつくるための洗浄域に入る。水溜めに対して圧力を適用することによって、水を滤過ケーク中に浸透させて、精製テレフタル酸の結晶上の水に保持されているp-トルイル酸を置换する。ドラムを更に回転させて、必要ならば、洗浄サイクルを、少なくとももう一回繰り返し、その後で、システム圧力を開放して、周囲条件まで温度を低下させる。次に、加圧下で、不活性ガスを適用することによって、ドラムから滤過ケークを放出する。

ベルトフィルターを用いる場合でも、同様の操作を行う。

#### 実施例1

以下、実施例を掲げて、BHS-FESTフィルターを用いた場合の本発明方法について説明する。

4.5%結晶化PTA固体と母液とを含むスラリーを、圧力60 psig、温度149°Cにおいて、BHS-FEST回転圧力フィルターに供給する。BHS-FESTフィルターを用いて、母液から固体を分離し、次にその固体を洗浄し、過剰にあるケークの水分を除去してから、大気圧において固体を放出する。フィルターハウジングは、5つのチャンバに分かれています、5つの異なる作業、即ち滤過/ケーク形成、

置換洗浄、ケーク乾燥、ケーク放出、及び滤布すすぎを行う。0.5-2.0回転/分の速度で動作しているフィルタードラムを、20のフィルターセルに分割する。ドラム上の利用可能な全滤布面積は、約1.3 ft<sup>2</sup>である。フィルターオペレーターがそれぞれ0.5、1.0、及び2.0回転/分である場合、ストラリー容量は、約360、720、及び1440 lbs/時 の流量である。

フィルターを連続的に動作させると、作業の全て、即ち滤過/ケーク生成、置換洗浄、ケーク乾燥/放出、及び滤布すすぎが同時に起こる。該作業を、1つのフィルターセルの歴史を示すことによって説明する。

フィルターセルを滤過/ケーク生成チャンバの中に入れて回転させる。4.5%PTA固体と約1,000 ppmのp-トルイル酸を含む供給スラリーを、圧力約60 psigにおいて、チャンバの中に連続的にポンプで供給する。フィルターセルをチャンバで回転させると、固体が、厚さ1インチまで滤布上に堆積する。母液は、滤布を通過してフィルターの内部パイプへと流れ、前記内部パイプの中にある母液の圧力は、約30-50 psigである。その母液を、p-トルイル酸回収施設及び/又は排水処理へと送る。

生成したケークを含むフィルターセルは、滤過/ケーク生成チャンバを出て、置換チャンバの中に入って回転する。清浄な水を、圧力約60 psig、温度約149°Cにおいて、ポンプで連続的にチャンバの中に供給する。清浄水に有用な温度は、約82-149°Cである。置換洗浄の有効性によって、この水は、滤過ケークからp-トルイル酸を効果的に除去する。該ケークを通過した洗浄水は、約30-50 psigの圧力である。この水は、母液から別々に集められて、PTA法の他のところで用いられる。

フィルターセル中の洗浄されたケークは、置換洗浄チャンバを出て、ケーク乾燥チャンバに入る。約60 psigの圧力において、圧縮された不活性ガスを、乾燥チャンバの中に連続的に導入して、滤過ケークから過剰の水を除去する。

次に、フィルターセルを、乾燥チャンバからケーク放出チャンバに入れて回転させる。他のチャンバとは対照的に、ケーク放出チャンバは、周囲圧力において動作する。ケーク乾燥チャンバ圧力から、ケーク放出チャンバ圧力への圧力低下

4	9	12.2	103
5	17	14.5	113
6	11	17.5	111
7	14	11.7	113

#### 実施例2

以下の実施例によって、ベルトフィルターを用いる本発明方法を説明する。

4.8%結晶化PTA固体と母液とを含むスラリーを、流量780 lbs/時、圧力90 psig、及び温度166°Cにおいて、加圧されたベルトフィルターに供給する。ベルトフィルターは、3つの領域で、母液からの固体の分離、置換洗浄、及び乾燥の作業を行なう。

スラリーを、ベルトの第一セクションに供給して、固体と母液を分離させる。固体は、ベルト上で、連続厚さ3インチのケークを形成する。母液は、フィルターを通して、p-トルイル酸回収施設及び/又は排水処理のいずれかへとポンプで送られる。

次に、得られた連続ケークを、置換洗浄域の中に搬送する。該域も、90 psig、166°Cで動作する。置換洗浄域では、ケークの高さを超える液面を維持する流量で、清浄水をケーク上に供給する。

置換洗浄域の次に、連続ケークを乾燥域に入れる。そこでは、過剰の水をケークから排出させ、不活性ガスを導入して、水分をさらに除去する。該域も、90 psig、166°Cで動作する。

乾燥ケークの重量を基準として、200 ppm以下のわずかなp-トルイル酸を含む乾燥ケークを、該ベルトから、例えば密封スクリューコンベヤー又は一連の回転弁のような減圧装置(单数及び複数)の中へと放出する。次に、大気圧下のPTAケークを、常圧乾燥器に送る。

表1

実施例	フィルター速度 lb/9	洗浄比 lb A/lb PTA	洗浄温度 °C	吹込み SCFH/lb PTA
2	0.531	0.773	88	0.855
3	0.531	2.783	127	0.855
4	1.03	1.241	126	0.441
5	1.03	0.381	88	0.441
6	1.97	1.151	90	0.231
7	1.97	0.436	133	0.231

表1の続き

実施例	デルタ生成圧 psi	ケーク湿度 ppm	ケーク上p-トルイル酸 ppm
2	19	14.7	112
3	18	12.4	106

## 手 烧 捷 正 告

平成 5年11月24日

特許庁長官 麻生 渡殿

## 1. 事件の表示

PCT/US92/02910  
平成 4年特許願第508870号

## 2. 発明の名称

精製テレフタル酸を回収するための改良方法

## 3. 捷正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

名称 アモコ・コーポレーション

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206区  
電話 3270-6641-6  
氏名 (2770) 弁理士 湯浅恭三

## 5. 捷正の対象

タイプ印書により済書した明細書、請求の範囲及び要約書の翻訳文

## 6. 捷正の内容

別紙の通り(尚、上記書面の内容には変更なし)



CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (or general classification which applies, indicate IPC) According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. 5 C07C5/43		
II. FIELDS SEARCHED Invention Documented in English Classification System Classification System Int.Cl. 5 C07C ; C07B		
Documentation Searchable under National Classification in the Extent that such Document are Indicated in the Field Search		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Classification of Document, <sup>if applicable, where appropriate, of the relevant passage</sup> Reference to Classification Y EP, A, 0 073 076 (DRM, DR. MULLER AG) 2 March 1983 see page 2, line 19 - page 3, line 18 see page 4, line 15 - page 5, line 26 see page 6, line 6 - line 14; claims 1, 6, 8, 11, 13-16; figures 1-3 1 Y US, A, 3 497 552 (G. P. OLSEN) 24 February 1970 see claim 1 1 A EP, A, 0 305 898 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT) 8 March 1989 see claims 1, 13, 14; figure 1 1 ----- * A patent application or other document 1 * A document referring to the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 1 * A document which has not been cited as prior art in the International Search Report 1 * A document which may have priority over a priority claimed in another document or which may be of interest in view of another document 1 * A document relating to an end product, use, method or process 1 * A document published prior to the International Filing Date but later than the priority date or claimed 1 ** later documents published after the International Filing Date or priority date and not in conflict with the application, but used to understand the principle or theory underlying the invention 1 ** Document of particular relevance the claimed invention is not based on or does not conflict with the document 1 ** Document of particular relevance the claimed invention is based on or conflict with the document but the document is considered valid due to any other valid claim in the document 1 *** Document of the same patent family 1 **** Document of the same patent family 1		
IV. CERTIFICATION Date of the Actual Completion of the International Search 29 JUNE 1992 Date of Filing of this International Search Report International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE Signature of International Officer KLÄG H.J. <i>hug</i>		

## 国際調査報告

US 9202910  
SA 59092

This report gives the general family history relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The numbers are as recorded in the European Patent Office EPO file.  
The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 29/06/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
EP-A-0073076	02-03-83	AU-B- 558413 AU-A- 6172882 CA-A- 1205754 DE-A- 3279095 JP-C- 1479053 JP-A- 58034016 JP-B- 63029575 US-A- 4578197	29-01-87 02-03-83 10-06-86 17-11-88 10-02-89 28-02-83 14-06-88 25-03-86
US-A-3497552	24-02-70	None	
EP-A-0305898	08-03-89	DE-A- 3729268 JP-A- 1070502 US-A- 4963271	16-03-89 16-03-89 16-10-90

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/92

フロントページの続き

(72)発明者 シラー, サンドラ・ケイ  
アメリカ合衆国イリノイ州60594, ネイバ  
ーヴィル, ミッドランド・ドライブ 2716

(72)発明者 グリム, ロジャー・ジョン  
アメリカ合衆国イリノイ州60187, グレ  
ン・エリン, ドーチェスター・コート 21  
ウエスト 661

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成11年(1999)8月17日

【公表番号】特表平6-506461

【公表日】平成6年(1994)7月21日

【年通号数】

【出願番号】特願平4-508870

【国際特許分類第6版】

C07C 63/26

【F1】

C07C 63/26

H

## 手続補正書

別紙

特許庁長官 殿

平成11年 3月18日

1. 事件の表示

平成4年特許類第508870号

2. 補正をする者

名 称 アモコ・コーポレーション

3. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
新大手町ビル 206区  
ユアサハラ法律特許事務所  
電 話 3270-6641~6646  
氏 名 (8970) 井伊士社本一夫4. 補正対象書類名  
請求の範囲5. 補正対象項目名  
請求の範囲6. 補正の内容  
別紙の並り

1. 請求の範囲を以下の通り補正する。

「1. (a) 大気圧から23.6psigまでの範囲のシステム圧力、約3.8~20.5°Cの温度において、結晶として存在している硝酸テレフタル酸と、水溶性として且つ該精製テレフタル酸の結晶との共結晶形態として存在しているD-トルイル酸とを含む水性スラリーを、濾過板にあるフィルターセル又は一連のフィルターセル中に投入する工程、ここで該フィルターセル又は一連のフィルターセルは、各該フィルターセル中に該スラリーを投入した場合に、当該又は複数の滤過ケーカーを生成するように適当な位置に配置されている：

(i) 試滤過ケーカーを含む各該フィルターセルを、該滤過板から洗浄槽へと移送する工程；

(ii) 各該フィルターセルの中に水流を導入して、該単数又は複数の滤過ケーカーを蓄る水溜めを各フィルターセル中において形成させる工程、ここで該水流は、該システム圧力を少なくとも0.5psi超える圧力勾配と、約3.8~20.5°Cの温度下にある；

(d) 20.0ppm以下までD-トルイル酸の濃度を低下させるのに十分な時間、該滤過ケーカーを水で洗浄する工程；

(e) 洗浄された滤過ケーカーを含む各該フィルターセルを圧力放出板に移送して、そこでシステム圧力を大気圧から約9.0psigの範囲の圧力まで放出して該フィルターセルの温度を16.6°C以下まで低下させる工程；及び

(f) D-トルイル酸の濃度が20.0ppm以下である精製テレフタル酸を含む該洗浄滤過ケーカーを、各該フィルターセルから取出する工程を含む、20.0ppm以下の濃度で存在しているD-トルイル酸を含む精製テレフタル酸を調製する方法；

2. 試滤過ケーカーの高さが、少なくとも0.5インチである請求項1記載の方法。

3. 試滤過ケーカーを覆っている該水溜めが、少なくとも0.25インチの深さを有する請求項1記載の方法。

特表平6-506461

4. 该過濾ケーキを洗浄する工程からの洗水を洗浄水として回収して、既ナレタル組をスラリーにするのに再利用するか又は排水処理施設に充棄する請求項目記載の方法。
5. 该水道が、該システム圧力を約0.5~6.5psi超える圧力下にある請求項目記載の方法。
6. 该水道が、該システム圧力を約5~6.5psi超える圧力下にある請求項目記載の方法。
7. 该過濾ケーキの高さが、約0.5~8インチである請求項目記載の方法。
8. 该過濾ケーキの高さが、約1~4インチである請求項目記載の方法。
9. 该過濾ケーキの高さが、約2~4インチである請求項目記載の方法。
10. 該システム圧力が、約0.5~110psigである請求項目記載の方法。
11. 該システム圧力が、約40~65psigである請求項目記載の方法。
12. 该水道の流量が、約100~205cfである請求項目記載の方法。」